

METHOD FOR OXIDIZING ALCOHOL AND USE OF COMPOUND OBTAINED BY THE METHOD**Publication number:** JP2002020323 (A)**Publication date:** 2002-01-23**Inventor(s):** BURKHARDT OLAF; WOELTINGER JENS; KARAU ANDREAS; PHILIPPE JEAN-LOUIS; HENNIGES HANS; BOMMARIUS ANDREAS; KRIMMER HANS-PETER; DRAUZ KARLHEINZ**Applicant(s):** DEGUSSA**Classification:****- international:** B01J31/06; C07B41/06; C07B61/00; C07C45/29; C07C45/30; C07C47/02; C07C49/04; C08F8/06; C08F20/10; C08F20/36; C08F20/60; C08F220/14; B01J31/06; C07B41/00; C07B61/00; C07C45/00; C07C47/02; C07C49/00; C08F8/00; C08F20/00; C08F220/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07B41/06; B01J31/06; C07C45/29; C07C47/02; C07C49/04; C08F20/10; C08F20/36; C08F20/60**- European:** C07C45/29; C07C45/30; C08F8/06; C08F20/36**Application number:** JP20010177445 20010612**Priority number(s):** DE20001029597 20000615**Also published as:**

EP1170277 (A2)

US2002035223 (A1)

DE10029597 (A1)

Abstract of JP 2002020323 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for oxidizing an alcohol using a polymer containing nitrogen groups having uniform solubility. SOLUTION: An alcohol is oxidized by using an oxidizing agent and a polymer extended nitroxyl derivative having uniform solubility and obtained by the copolymerization of a mixture containing a compound of formula I.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-20323

(P2002-20323A)

(43)公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード ⁸ (参考)
C 0 7 B 41/06		C 0 7 B 41/06	D 4 G 0 6 9
B 0 1 J 31/06		B 0 1 J 31/06	Z 4 H 0 0 6
C 0 7 C 45/29		C 0 7 C 45/29	4 H 0 3 9
47/02		47/02	4 J 1 0 0
49/04		49/04	Λ

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 7 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願2001-177445(P2001-177445)	(71)出願人	501073862 デグサ アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ベ ニクゼンプラツ 1
(22)出願日	平成13年6月12日 (2001.6.12)	(72)発明者	オーラフ ブルクハルト ベルギー国 カルムトート イム ケルケ ンディーク 23
(31)優先権主張番号	1 0 0 2 9 5 9 7. 5	(72)発明者	イエンス ヴェルティンガー ドイツ連邦共和国 ハーナウ ツェッペリ ンシュトーラーゼ 33ア- (74)代理人
(32)優先日	平成12年6月15日 (2000.6.15)		100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に統く

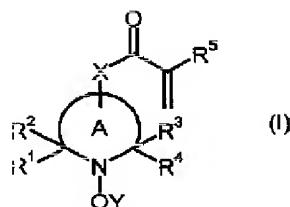
(54)【発明の名称】 アルコールを酸化する方法およびこの方法により得られた化合物の使用

(57)【要約】

【課題】 均一な溶解性のポリマー拡大した窒素化合物を使用してアルコールを酸化する方法を提供する。

【解決手段】 酸化剤および式 I :

【化1】



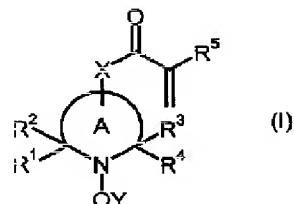
の化合物を有する混合物を共重合することにより得られた均一な溶解性のポリマー拡大したニトロキシル誘導体を使用してアルコールを酸化する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化剤および

A : 式(I) :

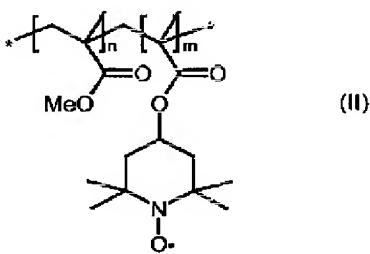
【化1】



[式中、Yは・またはHであり、AはN、O、Sのような0～3個の他のヘテロ原子および(C₁～C₈)—アルキル、(C₁～C₈)—アルコキシ、ハロゲンのような0～3個の他の基を有することができる5～8員の環であり、R¹、R²、R³、R⁴は互いに独立に(C₁～C₈)—アルキル、(C₆～C₁₈)—アリール、(C₇～C₁₉)—アラルキル、(C₁～C₈)—シクロアルキルであるか、またはR¹およびR²および/またはR³およびR⁴またはR¹およびR³および/またはR²およびR⁴は(C₂～C₈)—アルキレン橋を介して互いに結合しており、R⁵はHまたはメチルであり、XはO、NH、NR¹である]で表される化合物0.1～100質量%、有利には1～20質量%、B : (メタ)アクリル酸エステル0～99.9質量%、有利には80～99質量%、C : HEMAまたはEGDMAのような他のα、β-不飽和化合物0～80質量%、有利には1～20質量%を有する混合物の共重合により得られる、触媒量の、均一な溶解性の、ポリマー拡大したニトロキシル誘導体を使用してアルコールを酸化する方法。

【請求項2】 ポリマー拡大したニトロキシル誘導体が式(II) :

【化2】



に相当し、n/mの比が1～100であり、平均分子量が1～200kDa、有利には10～100kDaである請求項1記載の方法。

【請求項3】 酸化剤としてNaOCl溶液を使用する請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 酸化を-20～80°C、有利には0～30°Cの温度で実施する請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 酸化をpH 6～13、有利には9～10

で実施する請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

【請求項6】 反応を連続的に膜反応器中で実施する請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 請求項1から6までのいずれか1項記載の方法により製造された化合物の有機合成への使用。

【発明の詳細な説明】

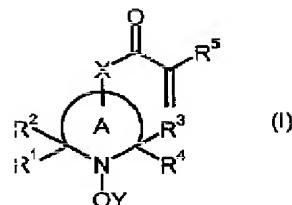
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、触媒として均一な溶解性の、ポリマー拡大した窒素化合物を用いてアルコールを酸化する方法に関する。本発明は、特に触媒として、

A : 化合物(I) :

【0002】

【化3】



【0003】0.1～100質量%、有利には1～20質量%、

B : (メタ)アクリル酸エステル0～99.9質量%、有利には80～99質量%、

C : HEMAまたはEGDMAのような他のα、β-不飽和化合物0～80質量%、有利には1～20質量%を有する混合物の共重合により得られる化合物を使用する方法に関する。

【0004】

【従来の技術】アルコールの酸化は有機合成においてアルデヒド、ケトンまたは酸を得るための重要な変換である。これは、きわめて容易に求核性付加反応を達成できるので、それ自体目的分子として考えない限りで、再び後続生成物への更なる変換に用いられる。従ってこれはまさに生体活性分子の技術的製造においてしばしば合成方法の鍵の役割を担う。

【0005】m-CPBA、次亜塩素酸塩/臭素酸塩溶液またはK₃Fe(CN)₆のような酸化剤の存在での2、2、6、6-テトラメチル-4-ピペリジン(TEMPO)のN-窒素化合物を用いる第二級および第一級アルコールのアルデヒドおよびケトンへの酸化は従来から公知である(J. Org. Chem. 1987, 52, 2259-62、前記引用文献1975, 40, 1860, Synthesis 1966, 1153)。

【0006】更にポリマー拡大したTEMPOラジカルは、これをUV安定剤としてポリマー混合物に配合する目的で合成される(ドイツ特許第2748362号、L. Wenzhong, Polym. Degrad. and Stab. 1991, 31, 353-364)。

【0007】Endo等により、特に部分的に溶解するポリマー拡大したTEMPO化合物がアルコール酸化に使用された (Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 23巻、2487-94 (1985))。しかしながらここに記載される種類の不溶性酸化触媒は改良すべきであることが示された。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、均一な溶解性の、ポリマー拡大した窒素化合物を基礎とする酸化触媒の存在でアルコールを酸化する新たな方法を提供することである。特にこの方法は経済的および生態的観点から有利に技術的規模で使用可能でなければならない。

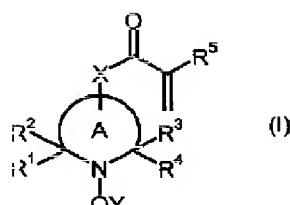
【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題は、請求項1に記載の方法により解決される。請求項2~6には本発明の方法の他の有利な実施態様が記載される。請求項7には本発明により製造される化合物の有利な使用が記載される。

【0010】アルコールを酸化する方法において、酸化剤および触媒量の、均一な溶解性の、ポリマー拡大したニトロキシル誘導体を使用し、その際この誘導体が、A:式(I):

【0011】

【化4】



【0012】[式中、Yは・またはHであり、AはN、O、Sのような0~3個の他のヘテロ原子および(C₁~C₈)~アルキル、(C₁~C₈)~アルコキシ、ハロゲンのような0~3個の他の基を有することができる5~8員の環であり、R¹、R²、R³、R⁴は互いに独立に(C₁~C₈)~アルキル、(C₆~C₁₈)~アリール、(C₇~C₁₉)~アラルキル、(C₁~C₈)~シクロアルキルであるか、またはR¹およびR²および/またはR³およびR⁴またはR¹およびR³および/またはR²およびR⁴は(C₂~C₈)~アルキレン橋を介して互いに結合しており、R⁵はHまたはメチルであり、XはO、NH、NR¹である]で表される化合物0.1~100質量%、有利には1~20質量%、

B: (メタ)アクリル酸エステル0~99.9質量%、有利には80~99質量%、

C: HEMAまたはEGDMAのような他のα、β-不飽和化合物0~80質量%、有利には1~20質量%を

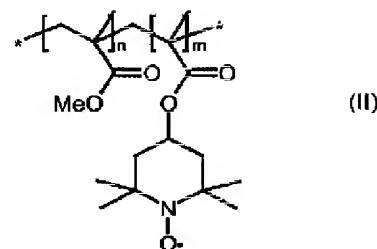
有する混合物の共重合により得られることにより、驚くべき簡単かつ安価な方法で所望のアルコール酸化生成物、有利にはアルデヒドおよびケトンを取得する。本発明により、酸化反応を数分以内で終了し、混合物を処理することができ、その際一方では触媒をすぐれた程度に分離し、再使用することができ、他方では酸化生成物の収率がほぼ定量的である。触媒の再使用可能性により更に合成費用をより少なく維持することができる。

【0013】有利な構成において、基R¹~R⁴はメチルであり、R⁵はメチルまたはHであり、XはO、NHであり、その際Aはピペリジン環である。

【0014】式(I):

【0015】

【化5】



【0016】で表され、n/mの比が1~100、有利には1~50であり、平均分子量が1~200kDa、有利には10~100kDaであるポリマー拡大性ニトロキシル誘導体を使用する方法が特に有利である。

【0017】種類Cの他のα、β-不飽和化合物として、特にポリマーの溶解特性の変動に役立つかまたは使用すべき溶剤系に理想的に適合することに役立つモノマーを使用することができる。これらのモノマーは更に架橋作用することができる。これにより、個々のポリマーストランドを互いに結合することが達成され、これは再び溶解特性およびポリマー還流物の二次構造およびこれにより間接的に触媒の反応性に著しく影響を及ぼすことができる。他の化合物として有利にはドイツ特許第19734360号のポリマー(iii)の成分A)およびB)のモノマーを挙げることができる。この点でHEMAまたはEGDMAの使用が特に有利である。

【0018】酸化剤として原則的にこの反応に関して当業者が挙げている物質を使用することができる。これは有利にはK₃Fe(CN)₆または水性NaOCl溶液である。水性NaOCl溶液が好都合であり、大量生産の規模でまさにシアン化物の問題を生じないので、水性NaOCl溶液が有利である。

【0019】本発明による酸化は原則的にモノマーのTEMPOを用いて実施される酸化に相当して、有利には有機溶剤と水性溶剤からなる二相系中で実施する。有利な有機溶剤として、酢酸エチル、アセトニトリル、ジクロロメタンまたはベンゾニトリルを使用することができる。酢酸エチル、アセトニトリルが特に有利である。

【0020】酸化剤、式(I)、有利には式(I1)のポリマー拡大したニトロキシル誘導体を選択された二相系に溶解する。pH6~13、有利には9~10で酸化が進行するように、水相中でpH値を調節する。pH値を調節するために、有利には炭酸ナトリウムを使用する。しかしながら炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、磷酸水素ナトリウムのようなこの目的のために当業者に挙げられるほかのすべての塩基を使用することができる。最後にアルコールを混合物に添加することができる。反応は多くの場合に数分で定量的に終了する。

【0021】反応を、有利には-20℃~80℃、有利には0~30℃の温度で実施する。反応終了後この化合物を当業者に知られた方法により処理することができる。

【0022】二相系で処理する場合は、有機生成物含有相および場合により触媒含有相を水相から分離する。本発明の方法の特別の利点は、ポリマー拡大した触媒を完全に反応後容易に有機相から取得することができ、従って引き続く酸化循環に使用することである。これは限外済過膜/ナノ済過膜を用いる済過によりまたは適当な溶剤、有利にはアルコール、例えばメタノールまたはエタノール、石油エーテル、ヘキサンまたはジエチルエーテルを添加する沈殿により行うことができる。

【0023】しかし膜反応器中で前記方法を使用することが特に有利である。これにより通常のバッチ法で実施される合成を準連続的にまたは連続的に行うことができ、これは費用の点から技術的方法に特に有利と思われる。膜反応器中の本発明の方法の使用は技術水準に記載の方法 (T. Mueller, J. Mol. Cat. A: Chem. 1997, 116, 39-42, DE 19910691.6号, Wandrey等, Tetrahedron Asymmetry 1999, 10, 923-928) に類似して進行する。その際膜反応器は十字流式済過装置またはデッドエンド式済過装置として実施することができる (DE 19947505.9およびDE 19910961.6またはEngineering processes Bioseparation Laurence R. Weatherley 135-165, Butterworth-Heinemann 1994, ISBN: 0750619368)。

【0024】本発明の他の構成は、本発明により製造される酸化生成物を、有機合成、有利には生体活性化合物の製造に使用することに関する。

【0025】本発明の方法は、簡単な、技術的規模で良好に実施されるアルコールから相当する所望の誘導体への酸化を可能にする。その際公知の不溶性のポリマー拡大した種類と比較して意想外に短い反応時間が得られる。これおよび触媒を容易に返送し、再使用できる事実は、従って本発明の方法が技術的使用にきわめて良好に適していることの理由である。更に基質中または反応混

合物中に第一級アルコールおよび第二級アルコールが存在する場合に、第一級アルコールに関する優れた選択率を決定することができる。

【0026】(C₁~C₈) -アルキルとして、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチルまたはオクチルがすべての結合異性体と一緒に該当する。

【0027】(C₆~C₁₈) -アリール基は6~18個の炭素原子を有する芳香族基であると理解される。これに関して特にフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基のような化合物が該当する。これは(C₁~C₈) -アルコキシ、(C₁~C₈) -ハロアルキル、OH、Cl、NH₂、NO₂で1カ所以上置換されていてもよい。更にこの基はN、O、Sのような1個以上のヘテロ原子を有することができる。

【0028】(C₁~C₈) -アルコキシは酸素原子を介して隣接する分子に結合した(C₁~C₈) -アルキル基である。

【0029】(C₇~C₁₉) -アラルキル基は(C₁~C₈) -アルキル基を介して分子に結合した(C₆~C₁₈) -アリール基である。

【0030】アクリレートの概念には本発明の枠内でメタクリレートの概念も含まれると理解される。

【0031】(C₁~C₈) -ハロアルキルは1個以上のハロゲン原子により置換された(C₁~C₈) -アルキル基である。ハロゲン原子として、特に塩素およびフッ素が該当する。

【0032】(C₂~C₈) -アルキレン鎖の概念は2個の異なる炭素原子を介して該当する分子に結合している(C₂~C₈) -アルキル基であると理解される。これは(C₁~C₈) -アルコキシ、(C₁~C₈) -ハロアルキル、OH、ハロゲン、NH₂、NO₂、SH、S-(C₁~C₈) -アルキルにより1カ所以上で置換されていてもよい。

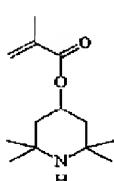
【0033】(C₃~C₈) -シクロアルキルはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルまたはシクロヘプチルまたはシクロオクチル基であると理解される。

【0034】ハロゲンはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。

【0035】本発明の枠内で膜反応器は、触媒が反応器に含有され、一方低分子物質が反応器に供給されるかまたは反応器を離れるすべての反応容器であると理解される。その際膜は直接反応空間に組み込まれるかまたは外部で別の済過装置に取り付けられていてもよく、その際反応溶液は連続的にまたは断続的に済過装置を貫流し、残留物が反応器に返送される。適当な構成は、例えばWO 98/22415号およびWandrey

y等 1998年報、Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen、VDI 151頁以降、Wandrey等 Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds 2巻 VCH 1996 832頁以降、Klagl等 Angew.Chem.1996 6, 6

反応式



【0038】化学物質：

4-メタクリロイルオキシー-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン $M=225\text{ g}/\text{モル}$: 4.05 g (18ミリモル)
 メチルメタクリレート (MMA) $M=100.12\text{ g}/\text{モル}$: 18.02 g (180ミリモル)
 2、2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル) (AIBN) $M=164.21\text{ g}/\text{モル}$: 0.325 g (1.98ミリモル)
 イソブチルメチルケトン : 40m1
 石油エーテル : 550m1
 実施: MMA 18.02 g、イソブチルメチルケトン 20m1、4-メタクリロイルオキシー-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン 4.05 g および AIBN 0.325 g を、窒素下、100m1 3口フラスコ中で 80°C に加熱する。バッヂを 80°C で 2.5 時間、引き続き室温で夜通し窒素下で更に搅拌する。粘液性反応混合物をイソブチルメチルケトン 20m1 で希釈し、80°C に加熱する。暖かい溶液を石油エーテル 500m1 中に徐々に流し込む。白い沈殿物が形成される。懸濁液を 2 時間更に搅拌する。沈殿物を沪過し、フィルターを石油エーテル 50m1 で更に洗浄する。生成物、白い粉末を真空下 40°C で乾燥する。NMRスペクトルにより n/m 比約 1.0 を有する所望の生成物を確認する。

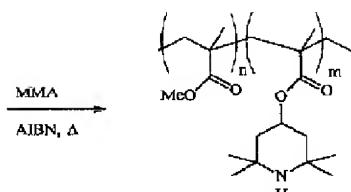
84頁以降に記載されている。

【0036】

【実施例】1.1.4-メタクリロイルルオキシー-2、2、6、6-テトラメチルピペリジンとメチルメタクリレートとの重合

【0037】

【化6】



に流し込む。白い沈殿物が形成される。懸濁液を 2 時間更に搅拌する。沈殿物を沪過し、フィルターを石油エーテル 50m1 で更に洗浄する。生成物、白い粉末を真空下 40°C で乾燥する。NMRスペクトルにより n/m 比約 1.0 を有する所望の生成物を確認する。

【0039】収量: 21.2 g (96.1%理論値)

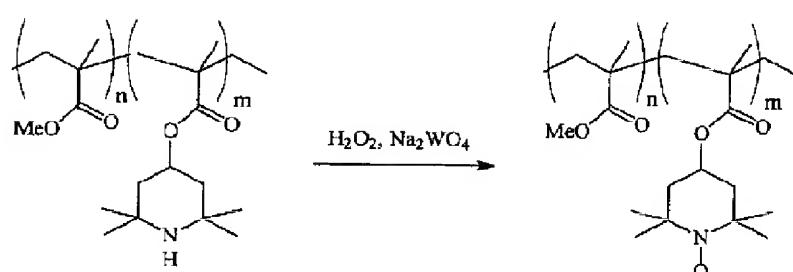
GPC: $M_n=46000\text{ g}/\text{モル}$ $M_w=62000\text{ g}/\text{モル}$

AIBN 2モル%を使用する同様の試験で $M_n=21250\text{ g}/\text{モル}$ および $M_w=41300\text{ g}/\text{モル}$ を有するポリマーが得られる。

【0040】1.2.ポリマーの4-メタクリロイルオキシー-2、2、6、6-テトラメチルピペリジンを過酸化水素と反応させ、相当する4-メタクリロイルオキシー-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを生じる反応

【0041】

【化7】



(1.2ミリモル)

タンクステン酸ナトリウム二水和物 $M=329.9\text{ g}/\text{モル}$: 0.016 g (0.05ミリモル)

エチレンジアミンテトラ酢酸 $M=292.3\text{ g}/\text{モル}$: 0.026 g (0.09ミリモル)

石油エーテル : 750m1

【0042】化学物質：

ポリマーの4-メタクリロイルオキシー-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン ($M_n=21250\text{ g}/\text{モル}$ および $M_w=41300\text{ g}/\text{モル}$) $M=1226\text{ g}/\text{モル}$: 10.17 g (8.3ミリモル)
 過酸化水素 (30%) $M=34\text{ g}/\text{モル}$: 1.36 g

メタノール: 250m1

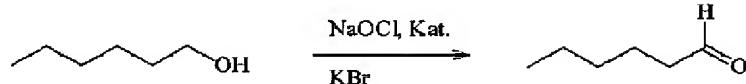
イソブチルメチルケトン: 50m1

テトラヒドロフラン: 50m1

VE (完全脱塩) 水: 800m1

実施: ポリマーの4-メタクリロイルオキシー-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン10.17g、エチレンジアミンテトラ酢酸0.026gおよびタングステン酸ナトリウム二水和物0.016gを、500m13口フラスコ中でメタノール250m1およびイソブチルメチルケトン50m1からなる混合物に溶解する。搅拌下に過酸化水素(30%)1.36gを徐々に添加する。室温で3日間更に搅拌する。引き続き回転蒸発機で溶剤約200m1を40°C/400ミリバールで蒸留する。残留物(黄-オレンジ色)を石油エーテル700m1(5°Cに冷却した)に滴下する。0~5°Cで2時間更に搅拌し、この場合に粘着性沈殿物が形成される。粘着性沈殿物を取り出し、上に存在する石油エーテルをデカントする。残留物をテトラヒドロフラン50m1に溶解

反応式



【0046】化学物質:

ポリマーの4-メタクリロイルオキシー-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル ($M_n = 40250\text{ g/mol}$ および $M_w = 63750\text{ g/mol}$) $M = 1241\text{ g/mol}$: 0.62g (0.5ミリモル)

1-ヘキサノール $M = 102.18\text{ g/mol}$: 5.11g (50ミリモル)

次亜塩素酸ナトリウム溶液 (7.49% NaOCl) $M = 74.44\text{ g/mol}$: 54.61g (55ミリモル)

(固体の炭酸水素ナトリウムでpH 9.5に調節した)

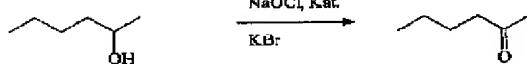
臭化カリウム溶液 (0.5モル) $M = 119.01\text{ g/mol}$: 10m1 (5ミリモル)

チオ硫酸ナトリウム溶液 (10%): 125m1

ジクロロメタン: 80m1

実施: ポリマーの4-メタクリロイルオキシー-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル0.62g、1-ヘキサノール5.11g、ジクロロメタン20m1および0.5モル臭化カリウム溶液10m1を、100m13口フラスコに予め入れ、-10°Cに冷却する。次亜塩素酸ナトリウム溶液54.61g (7.49%

反応式



【0050】化学物質:

ポリマーの4-メタクリロイルオキシー-2、2、6、6-

し、室温でVE水700m1に滴下し、白い沈殿物が形成される。懸濁液を夜通し搅拌し、引き続き沪過し、フィルターケーキをVE水100m1で洗浄する。生成物、ピンク色の粉末を真空下40°Cで乾燥する。NMRおよびUVにより所望の構造を確認する。

【0043】収量: 9.7g (94.2%理論値)

GPC: $M_n = 19350\text{ g/mol}$ 、 $M_w = 41100\text{ g/mol}$

高いポリマーエダクト ($M_n = 46000\text{ g/mol}$ 、 $M_w = 62000\text{ g/mol}$) を用いて同様に実施したバッチは $M_n = 40250\text{ g/mol}$ および $M_w = 63750\text{ g/mol}$ を有する同様の生成物を生じる。

【0044】1.3.ポリマーの4-メタクリロイルオキシー-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの存在での1-ヘキサノールからヘキサノールへの酸化

【0045】

【化8】

NaOCl、固体の炭酸水素ナトリウムでpH 9.5に調節した)を20分以内で滴下する。反応は発熱性であり、反応温度を冷却により0~5°Cに維持する。0~5°Cで10分間更に搅拌する。水相を分液漏斗で分離し、ジクロロメタンそれぞれ20m1で3回振り出す。有機相を合わせ、チオ硫酸ナトリウム溶液(10%)それぞれ25m1で2回および75m1で1回洗浄する。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥する。硫酸マグネシウムを沪過により除去する。沪液を回転蒸発機で35~40°C/400ミリバールで濃縮する。得られた粗製生成物を直ちに分析する。

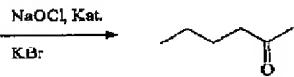
【0047】NMR分析により所望の生成物であると確認され、残留アルコールまたは酸は全く存在しなかった。

【0048】収量: 4.64g = 72.8%理論値

1.4.ポリマーの4-メタクリロイルオキシー-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの存在での2-ヘキサノールから2-ヘキサンへの酸化

【0049】

【化9】



-テトラメチルピペリジン-1-オキシル ($M_n = 40250\text{ g/mol}$ および $M_w = 63750\text{ g/mol}$) $M =$

1241g／モル：0.62g (0.5モル)
 2-ヘキサノール M=102.18g／モル：5.11g (50ミリモル)
 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (7.49%NaOC1) M=74.44g／モル：54.61g (55ミリモル)
 (固体の炭酸水素ナトリウムでpH9.5に調節した)
 臭化カリウム溶液 (0.5モル) M=119.01g／モル：10m1 (5ミリモル)
 チオ硫酸ナトリウム溶液 (10%) : 125m1
 ジクロロメタン：80m1
 実施：ポリマーの4-メタクリロイルオキシ-2、2、6、6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル0.62g、2-ヘキサノール5.11g、ジクロロメタン20m1 および0.5モル臭化カリウム溶液10m1を100m13口フラスコに予め入れ、-10°Cに冷却する。次亜塩素酸ナトリウム溶液 (7.49%NaOC

1、固体の炭酸水素ナトリウムでpH9.5に調節した) 54.61gを20分以内で滴下する。反応は発熱性であり、反応温度を冷却により0~5°Cに維持する。0~5°Cで10分間更に攪拌する。水相を分液漏斗で分離し、ジクロロメタンそれぞれ20m1で3回振り出す。有機相を合わせ、チオ硫酸ナトリウム溶液 (10%) それぞれ25m1で2回、75m1で1回洗浄する。有機相を硫酸マグネシウムで乾燥する。硫酸マグネシウムを沪過により除去する。沪液を回転蒸発機で35~40°C/400ミリバールで濃縮する。得られた粗製生成物を直ちに分析する。

【0051】NMR分析により所望の生成物であることが確認され、残留アルコールまたは酸は全く存在しなかった。

【0052】収量：4.58g=81.8%理論値。

フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁷	識別記号
C08F 20/10	
20/36	
20/60	
// C07B 61/00	300
(72)発明者 アンドレアス カーラウ ドイツ連邦共和国 ノイシュタート ヴァ ルターブルッフーシュトーレセ 50	
(72)発明者 ジャンルイ フィリップ ドイツ連邦共和国 ドライアイヒ カール ードゥーフマン-ヴェーク 14	
(72)発明者 ハンス ヘニンゲス ドイツ連邦共和国 ボン カイザーカー ルーリング 38ベー	
(72)発明者 アンドレアス ボンマリウス アメリカ合衆国 ジョージア アトランタ ヴァーノン スプリングス コート 1105	

F I	(参考)
C08F 20/10	
20/36	
20/60	
C07B 61/00	300

(72)発明者 ハンス-ペーター クリンマー ドイツ連邦共和国 ディーツェンバッハ ゲルマーネンヴェーク 17
(72)発明者 カールハインツ ドラウツ ドイツ連邦共和国 フライゲリヒト ツア マリーエンルーエ 13
Fターム(参考) 4G069 AA06 BA22A BA22B BD01A BD01B BD02A BD02B BD06A BD06B BD08A BE01A BE01B CB07 DA02 4H006 AA02 AC44 AC45 BA51 BB12 BE36 4H039 CA62 CC20 4J100 AL02Q AL03Q AL08P AL09R AL62R AM21P BC65P CA01 CA04 CA05 DA01 JA15